

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-062531

(43)Date of publication of application : 28.02.2002

---

(51)Int.Cl. G02F 1/1337

---

(21)Application number : 2000-246283

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 15.08.2000

(72)Inventor : NISHIKAWA NAOYUKI  
OGAWA MASATAKA

---

### (54) METHOD FOR ALIGNING LIQUID CRYSTAL MOLECULE

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To align liquid crystal molecules while controlling alignment tilt angle.

SOLUTION: In a method for aligning the liquid crystal molecules by coating a substrate with a coating liquid for an alignment layer and forming the alignment layer and by coating the alignment layer with a coating liquid containing the liquid crystal molecules and forming a liquid crystal layer, a quaternary ammonium salt is added to the coating liquid for the alignment layer and the tilt angle of the liquid crystal molecules are controlled by an action of the quaternary ammonium salt.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

|  |  |
|--|--|
| (19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )  | (19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)  |
| (12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )   | (12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)  |
| (11) 【公開番号】 特開 2 0 0 2 - 6 2 5 3 1 ( P 2 0 0 2 - 6 2 5 3 1 A )   | (11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 625 31 (P2002 - 625 31 A) |
| (43) 【公開日】 平成 1 4 年 2 月 2 8 日 ( 2 0 0 2 . 2 . 2 8 )              | (43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 14 year February 28 day (2002.2.28)                             |
| (54) 【発明の名称】 液晶分子の配向方法   | (54) [Title of Invention] ORIENTATION METHOD OF LIQUID CRYSTAL MOLECULE  |
| (51) 【国際特許分類第 7 版】 G02F 1/1337                                   | (51) [International Patent Classification 7th Edition] G02F 1/1337   |
| 【 F I 】 G02F 1/1337  | [FI] G02F 1/1337   |
| 【審査請求】 未請求   | [Request for Examination] Examination not requested  |
| 【請求項の数】 7  | [Number of Claims] 7   |
| 【出願形態】 O L   | [Form of Application] OL   |
| 【全頁数】 5  | [Number of Pages in Document] 5  |
| (21) 【出願番号】 特願 2 0 0 0 - 2 4 6 2 8 3 ( P 2 0 0 0 - 2 4 6 2 8 3 ) | (21) [Application Number] Japan Patent Application 2000 - 246283(P2000 - 246283)   |
| (22) 【出願日】 平成 1 2 年 8 月 1 5 日 ( 2 0 0 0 . 8 . 1 5 )              | (22) [Application Date] 2000 August 15 day (2000.8.15)   |
| (71) 【出願人】   | (71) [Applicant]   |
| 【識別番号】 0 0 0 0 0 5 2 0 1   | [Applicant Code] 000005201   |
| 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社  | [Name] FUJI PHOTO FILM CO. LTD. (DB 69-053-6693)   |
| 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地                                     | [Address] Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma 2 10   |
| (72) 【発明者】   | (72) [Inventor]  |
| 【氏名】 西川 尚之   | [Name] Nishikawa Naoyuki   |
| 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地<br>富士写真フイルム株式会社内                    | [Address] Inside of Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma 2 10 Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693)     |
| (72) 【発明者】   | (72) [Inventor]  |
| 【氏名】 小川 雅隆   | [Name] Ogawa elegance Takashi  |
| 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地<br>富士写真フイルム株式会社内                    | [Address] Inside of Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma 2 10 Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693)     |

(74) 【代理人】

【識別番号】 1 0 0 0 7 4 6 7 5

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳川 泰男

【テーマコード（参考）】 2H090

【Ｆターム（参考）】 2H090 HB17Y HC05 HC06 HC07

(57) 【要約】

【課題】 配向傾斜角を制御しながら液晶分子を配向させる。

【解決手段】 基板上に、配向膜の塗布液を塗布して配向膜を形成し、そして、配向膜上に、液晶分子を含む塗布液を塗布して液晶層を形成し、液晶分子を配向させる方法において、配向膜の塗布液に四級アンモニウム塩を添加し、四級アンモニウム塩の作用により液晶分子の傾斜角を制御する。

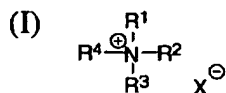
【特許請求の範囲】

【請求項１】 基板上に、配向膜の塗布液を塗布して配向膜を形成し、そして、配向膜上に、液晶分子を含む塗布液を塗布して液晶層を形成し、液晶分子を配向させる方法であって、配向膜の塗布液に四級アンモニウム塩を添加し、四級アンモニウム塩の作用により液晶分子の傾斜角を制御することを特徴とする液晶分子の配向方法。

【請求項２】 四級アンモニウム塩が、７乃至４４の総炭素原子数を有する請求項１に記載の液晶分子の配向方法。

【請求項３】 四級アンモニウム塩が、下記式（１）で表される請求項１に記載の液晶分子の配向方法：

【化１】



【式中、R<sup>1</sup> は、炭素原子数が４乃至２０の脂肪族基であり；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数が１乃至８の脂肪族基であるか、あるいは、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが結合して含窒素複素環を形成し；そ

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100074675

[Patent Attorney]

[Name] YANAGAWA YASUO

[Theme Code (Reference)] 2H090

(57) [Abstract]

[Problem] While controlling orientation tilt angle, orientation it does the liquid crystal molecule.

[Means of Solution] On substrate, applying coating solution of alignment film, it forms alignment film, and, on alignment film, it applies coating solution which includes liquid crystal molecule and forms liquid crystal layer, it regards to method which liquid crystal molecule orientation is done, adds quaternary ammonium salt to coating solution of alignment film, it controls the tilt angle of liquid crystal molecule with action of quaternary ammonium salt.

[Claim(s)]

[Claim 1] On substrate, applying coating solution of alignment film, it forms alignment film, and, on alignment film, it applies coating solution which includes liquid crystal molecule and forms liquid crystal layer, it is a method which liquid crystal molecule orientation is done, the quaternary ammonium salt is added to coating solution of alignment film, orientation method of liquid crystal molecule which designates that tilt angle of liquid crystal molecule is controlled with the action of quaternary ammonium salt as feature.

[Claim 2] Quaternary ammonium salt, orientation method of liquid crystal molecule which is stated in Claim 1 which possesses total number of carbon atoms of 7 to 44.

[Claim 3] Quaternary ammonium salt, is stated in Claim 1 which is displayed with the below-mentioned Formula (I) orientation method : of liquid crystal molecule which

[Chemical Formula 1]

[In Formula, as for R<sup>1</sup>, number of carbon atoms is aliphatic group of 4 to 20; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, in respective independence, the number of carbon atoms is aliphatic group of 1 to 8, or or, connects with R<sup>2</sup> and

して、Xは、アニオンである】。

【請求項4】 式(1)において、R<sup>1</sup>が、炭素原子数が4乃至20のアルキル基または炭素原子数が4乃至20のハロゲン置換アルキル基であり；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8のアルキル基である請求項3に記載の液晶分子の配向方法。

【請求項5】 四級アンモニウム塩を、液晶分子に対するモル比で1/1000乃至250/1000の範囲で用いる請求項1に記載の液晶分子の配向方法。

【請求項6】 液晶分子がディスコティック液晶分子である請求項1に記載の液晶分子の配向方法。

【請求項7】 液晶分子がトリフェニレン核を有する請求項1に記載の液晶分子の配向方法。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、配向傾斜角を制御しながら液晶分子を配向させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶性化合物は液晶層において液体のような流動性と結晶のような規則的な分子配列を併せ持つ性質を示すことから様々な分野で応用展開が期待されており、その分子配列の制御は液晶ディスプレイに代表される液晶デバイスへの工学的応用に欠かせないものとなっている。特に、プレチルト角をはじめとする傾斜角の制御は現在の液晶配向技術の重要な課題の一つとなっている。

【0003】液晶の分子配向は代表的なものとして、1)ホメオトロピック配向、2)ホモジニアス配向、3)ティルト配向、4)ハイブリッド配向、5)ツイスト配向、6)プレーナ配向、7)フォーカルコンニク配向の7種が知られており、詳しくは「液晶の基礎と応用」、工業調査会出版(1991年)に記載されている。

【0004】一般に、どんな種類の配向が得られるかは、用いる液晶が決まれば基板表面にどんな配向処理

R3 and it forms nitrogen-containing heterocycle and; and, X, being a anion, it is].

[Claim4] In Formula (I), R<sup>1</sup>, number of carbon atoms alkyl group or number of carbon atoms of 4 to 20 is halogen substituted alkyl group of 4 to 20 and; as for R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, in the respective independence, orientation method of liquid crystal molecule which is stated in the Claim 3 where number of carbon atoms is alkyl group of 1 to 8.

[Claim5] Quaternary ammonium salt, orientation method of liquid crystal molecule which is stated in Claim 1 which with mole ratio for liquid crystal molecule is used in range of 1/1000 to 250/1000.

[Claim6] Orientation method of liquid crystal molecule which is stated in Claim 1 where liquid crystal molecule is the discotic liquid crystal molecule.

[Claim7] Orientation method of liquid crystal molecule which is stated in Claim 1 where liquid crystal molecule has triphenylene nucleus.

#### [Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention, while controlling orientation tilt angle, regards method which liquid crystal molecule orientation is done.

[0002]

[Prior Art] As for liquid crystal compound from fact that property which has regular molecular alignment like the fluidity and crystal like liquid in liquid crystal layer is shown applied development is expected with various field, as for control of molecular alignment has become something which cannot be missed in engineering application to the liquid crystal device which is represented in liquid crystal display. Especially, control of tilt angle which begins pretilt angle has become the one of important problem of present liquid crystal orientation technology.

[0003] As for molecular orientation of liquid crystal making representative ones, 1) homeotropic orientation, 2) homogenous orientation, 3) tilt orientation, 4) hybrid orientation, 5) twist chair orientation, 6) planar orientation, 7) 7 kind of four cull orientation is known, details "foundation of liquid crystal application", are stated in the Kogyo Chosakai Publishing (1991).

[0004] If liquid crystal which is used is decided, it decides generally, orientation of what kind of types is acquired,

が施されるかで決定する。配向処理には様々な方法が提案されており、これらは液晶の基礎と応用」、工業調査会出版（１９９１年）に詳しく記載されている。例えば、垂直、あるいは平行配向させる方法として、Appl. Phys. Lett. 誌、第２７巻、２６８頁（１９７５年）、Appl. Phys. Lett. 誌、第２９巻、６７頁（１９７６年）、Appl. Phys. Lett. 誌、第２２巻、１１１頁（１９７３年）等にはカルボン酸クロム錯体や有機シラン等の配向剤を基板面に化学吸着させる方法、応用物理誌、第４３巻、１８頁（１９７４年）、Phys. Rev. Lett. 誌、第２５巻、６７頁（１９７６年）等には配向剤を基板面に物理吸着させる方法、Appl. Phys. Lett. 誌、第２４巻、２９７頁（１９７４年）等には低分子量物質をプラズマ放電で基板面に重合付着させる方法、J. Appl. Phys. 誌、第４７、１２７０頁（１９７６年）等には高分子量物質を高電界の作用で基板面に重合付着させる方法が開示されている。次に、傾斜平行配向させる方法として Appl. Phys. Lett. 誌、第２５巻、４７９頁（１９７４年）等には基板面に斜めの角度から酸化珪素等の酸化物を蒸着させる斜め蒸着法が、傾斜垂直配向させる方法として前記の斜め蒸着法と垂直配向剤を併用する方法が開示されている。傾斜垂直配向させる方法としては、他に基板面を回転させながら斜めの角度から酸化珪素等の酸化物を蒸着させる斜め蒸着法が第６回液晶討論会要旨集、９６頁（１９８０年）に開示されている。この方法では、一定の傾斜配向角を有する安定した配向は得られるものの工業的に製造するには生産性が悪く、大面積化が困難であるなどの問題が生じる。

【０００５】分子を配向させる手法としては基板表面に有機被膜をもうけ、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向にラビングし、ラビング方向に液晶分子を配向させる方法がある。この方法は、比較的容易に安定した配向が得られるため、工業的には専らこの方法が採用されている。有機膜としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられるが、化学的安定性、熱的安定性等の点からポリイミドが最も一般的に使用されている。このような液晶配向膜では、用いる配向膜により液晶分子の傾斜角が変わることが知られている。例えば、特開平５－４３６８７号、同８－１２７５９号、同８－２２０５４１号、同８－２２０５４２号

what kind of orientation treatment is administered to substrate surface. Various method are proposed by orientation treatment, these are in detail stated in fundamentals and application of liquid crystal" and Kogyo Chosakai Publishing (1991). for example verticality or as method which parallel orientation is done, the Applied Physics Letters magazine, Vol. 27, 268 page (1975) and Applied Physics Letters magazine, the Vol. 29, 67 page (1976) and Applied Physics Letters magazine, in Vol. 22 and 111 page (1973) etc carboxylic acid chromium complex and organosilane or other alignment agent in substrate surface chemical adsorption method of doing. Oyobutsuri (Applied Physics) magazine, Volume 43, 18 page (1974) and Phys. rev. Lett. magazine, the method physical adsorption of doing alignment agent to Vol. 25 and 67 page (1976) etc in the substrate surface. Applied Physics Letters magazine, in Vol. 24 and 297 page (1974) etc low molecular weight substance the method where with plasma discharge you polymerize deposit in substrate surface. method which in action of high electric field you polymerize deposits in the substrate surface has been disclosed high molecular weight substance in Journal of Applied Physics (0021-8979, JAPIAU) magazine and 4th 7, 1 270 page (1976) etc. Applied Physics Letters magazine, inclination vapor deposition method which in substrate surface vapor deposition does the silicon oxide or other oxide to Vol. 25 and 479 page (1974) etc from angle of inclination, the aforementioned inclination vapor deposition method and method which jointly uses perpendicularly orienting agent is disclosed as method which inclined perpendicular orientation is done next, as the method which inclined parallel orientation is done. inclination vapor deposition method which in other things while turning, silicon oxide or other oxide vapor deposition does substrate surface from angle of inclination as method which the inclined perpendicular orientation is done, is disclosed in 6th liquid crystal forum abstracts and 96 page (1980). As for orientation which with this method, possesses fixed inclined orientation angle and stabilizes it produces in industrially of those which are acquired, productivity is bad, or other problem where surface area enlarging is difficult occurs.

[0005] It gains organic coating in substrate surface orientation is done, molecule as the technique which with cotton, nylon and polyester or other cloth rubbing does surface in constant direction, there is a method which liquid crystal molecule orientation is done in rubbing direction. As for this method, because orientation which is stabilized relatively easily is acquired, this method is adopted for industrially exclusively. As organic film, you can list polyvinyl alcohol, polyoxyethylene, polyamide and the polyimide etc, but polyimide is used most generally from chemical stability and the thermal stability or other point. With this kind of liquid crystal alignment film, it is informed that tilt angle of liquid

、同 9-143196 号、同 9-230354 号、同 9-278724 号、同 10-45690 号、同 10-123532 号には傾斜配向可能な種々の配向膜が開示されている。しかし、傾斜角は配向膜自身の性質に依存するものであり、その角度を容易に調整できるものではなかった。また、光により液晶分子の配向を制御する方法も知られている。例えば、機能材料、第 17 巻、13 頁（1997 年）には、光により傾斜角を制御できる様々な配向膜が記載されている。しかしながら、これらの手法は、偏光照射や偏光紫外線照射を用いる必要があったり、傾斜角の調整に偏光の入射角を変える変化させる必要があったり、必ずしも容易に傾斜角を制御できるものではなかった。

【0006】 以上のように様々な配向技術が提案され、液晶性化合物を傾斜配向させる技術も開示されている。しかしながら、傾斜角の制御という観点からはいずれも十分ではなく、容易に液晶性化合物の配列傾斜角を制御できる方法の開発が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、液晶性化合物の配向傾斜角を容易に制御することにある。

【0008】

【発明が解決するための手段】 本発明は、下記（1）～（7）の液晶分子の配向方法を提供する。

（1）基板上に、配向膜の塗布液を塗布して配向膜を形成し、そして、配向膜上に、液晶分子を含む塗布液を塗布して液晶層を形成し、液晶分子を配向させる方法であって、配向膜の塗布液に四級アンモニウム塩を添加し、四級アンモニウム塩の作用により液晶分子の傾斜角を制御することを特徴とする液晶分子の配向方法。

（2）四級アンモニウム塩が、7 乃至 44 の総炭素原子数を有する（1）に記載の液晶分子の配向方法。

（3）四級アンモニウム塩が、下記式（1）で表される（1）に記載の液晶分子の配向方法：

crystal molecule changes by alignment film which is used. Inclined orientation possible various alignment film is disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-43687 number, same 8-12759 number, same 8-220541 number, same 8-220542 number, same 9-143196 number, same 9-230354 number, same 9-278724 number, same 10-45690 number and same 10-123532 number. But, tilt angle was something which depends on property of alignment film itself, was not something which can adjust angle easily. In addition, also method which controls orientation of the liquid crystal molecule by light is informed. Various alignment film which can control tilt angle with light are stated in the for example functional material, Vol.17 and 13 page (1997). But, it was not something where these technique can control polarized light lighting and have necessity to use polarized light ultraviolet light illumination, is necessary to change the incident angle of polarized light into adjustment of tilt angle, to change, always the tilt angle easily.

[0006] Like above various orientation technology are proposed, inclined orientation is done also technology which has been disclosed liquid crystal compound. But, none was a fully from viewpoint, control of tilt angle, development of method which can control arrangement tilt angle of the liquid crystal compound easily was desired.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention] Problem of this invention is to control orientation tilt angle of the liquid crystal compound easily.

[0008]

[Invention solves means because] This invention offers orientation method of liquid crystal molecule of below-mentioned (1) to (7).

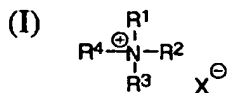
(1) On substrate, applying coating solution of alignment film, it forms alignment film, and, on alignment film, it applies coating solution which includes liquid crystal molecule and forms liquid crystal layer, it is a method which liquid crystal molecule orientation is done, the quaternary ammonium salt is added to coating solution of alignment film, orientation method of liquid crystal molecule which designates that tilt angle of liquid crystal molecule is controlled with the action of quaternary ammonium salt as feature.

(2) Quaternary ammonium salt, orientation method of liquid crystal molecule which is stated in (1) which possesses total number of carbon atoms of 7 to 44.

(3) Quaternary ammonium salt, is stated in (1) which is displayed with the below-mentioned Formula (1)

[0009]

[化2]



[0010] [式中、R<sup>1</sup>は、炭素原子数が4乃至20の脂肪族基であり；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが結合して含窒素複素環を形成し；そして、Xは、アニオンである]。

(4) 式(1)において、R<sup>1</sup>が、炭素原子数が4乃至20のアルキル基または炭素原子数が4乃至20のハロゲン置換アルキル基であり；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8のアルキル基である(3)に記載の液晶分子の配向方法。

(5) 四級アンモニウム塩を、液晶分子に対するモル比で1/1000乃至250/1000の範囲で用いる(1)に記載の液晶分子の配向方法。

(6) 液晶分子がディスコティック液晶分子である(1)に記載の液晶分子の配向方法。

(7) 液晶分子がトリフェニレン核を有する(1)に記載の液晶分子の配向方法。

[0011]

【発明の実施の形態】本明細書において、基板とは液晶層をのせる材料、あるいは液晶セルの構成要素となる液晶層をはさむ材料を示す。具体的には、トリアセチルセルロース(TAC)フィルム、ポリエチレンナフタレート(PEN)フィルムのようなポリマーフィルムを用いる。また、ガラス板、ITO基板、カラーフィルター基板、水晶板、シリコンウェファー、偏光板を、基板として用いることができる。基板には、配向層、透明電極(ITO)、カラーフィルター層、ブラックマトリックス、薄膜トランジスタを設けてもよい。また、電極パターン形成や前記に記すようなラビング処理、偏光UB照射などの配向処理を行ってもよい。用いる基板は単独でも一対でもよく、一対で用いる場合は必要に応じてスペーサー、シール剤等を用いてもよい。本明細書において、液晶層に隣接する層とは、基板と液晶層の間に位置する層のうち、最も液晶

orientation method : of liquid crystal molecule which

[0009]

[Chemical Formula 2]

[0010] [In Formula, as for R<sup>1</sup>, number of carbon atoms is aliphatic group of 4 to 20 and; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, in respective independence, the number of carbon atoms is aliphatic group of 1 to 8, or or, connects with R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and it forms nitrogen-containing heterocycle and; and, X, being a anion, it is].

(4) In Formula (1), R<sup>1</sup>, number of carbon atoms alkyl group or number of carbon atoms of 4 to 20 is halogen substituted alkyl group of 4 to 20 and; as for R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, in the respective independence, orientation method of liquid crystal molecule which is stated in the (3) where number of carbon atoms is alkyl group of 1 to 8.

(5) Quaternary ammonium salt, orientation method of liquid crystal molecule which is stated in (1) which with mole ratio for liquid crystal molecule is used in range of 1/1000 to 250/1000.

(6) Orientation method of liquid crystal molecule which is stated in (1) where liquid crystal molecule is discotic liquid crystal molecule.

(7) Orientation method of liquid crystal molecule which is stated in (1) where liquid crystal molecule has triphenylene nucleus.

[0011]

[Embodiment of Invention] In this specification, substrate material which puts between liquid crystal layer which becomes constituent of material or liquid crystal cell which does liquid crystal layer is shown. Concretely, polymer film like triacetylcellulose (TAC) film and polyethylene naphthalate (PEN) film is used. In addition, you can use glass sheet, ITO substrate, color filter substrate, quartz sheet, the silicon wafer and polarizing sheet, as substrate. It is possible to substrate, to provide alignment layer, transparent electrode (ITO), the color filter layer, black matrix and thin film transistor. In addition, a electrode pattern formation and, it is possible to do rubbing treatment and polarized light UB lighting kind of or other orientation treatment which are inscribed on description above. substrate which it uses with alone and is good with pair, when it

層に近い層であることが好ましい。液晶層に隣接する層は、配向膜あるいは透明電極としての機能を有していてもよい。

【0012】液晶層は主に液晶分子で構成される。液晶分子としては、ディスコティック液晶分子、棒状液晶分子、コレステリック液晶分子が好ましい。ディスコティック液晶性分子が特に好ましい。ディスコティック液晶分子は、トリフェニレン核を有することが好ましい。二種類以上の液晶性分子を併用してもよい。液晶層には、液晶分子以外の成分（例、色素、二色色素、高分子、重合剤、増感剤、相転移温度低下材、安定剤）を添加してもよい。液晶層を基板上に設ける方法としては、周知の方法が採用される。塗布する方式としては、公知の方法、例えばカーテンコーティング法、押し出しコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、スライドコーティング法、印刷コーティング法等が採用される。この時、基板は前記のような必要な処理、配向層をはじめとする必要な層、部位を設けてもよい。液晶分子を基板間に注入する方法としては、ディスペンサー方式、ベルジャー法などの一般的な方法が採用される。また、基板に液晶層を塗布し、別の基板、あるいは別の液晶層を塗布した基板を併せてもよい。

【0013】本発明では、四級アンモニウム塩を配向膜の塗布液に添加して、四級アンモニウム塩の作用により液晶分子の傾斜角を制御する。四級アンモニウム塩を配向膜の塗布液に添加すると、一般に液晶分子の傾斜角が上昇する。その結果として、液晶分子の傾斜角を制御することができる。四級アンモニウム塩のピリジニウム環は、7乃至44の総炭素原子数を有することが好ましい。四級アンモニウム構造の窒素原子には、四個の脂肪族基が結合していることが好ましい。脂肪族基には、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基が含まれる。脂肪族基は、環状構造を有していてもよい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。脂肪族基の置換基の例には、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミド基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル、ハロゲン原子、アルコキシアルキル基、アルキルオキシオキシカルボニルアルキル基、2、2、3、3、4、4、5、5、6、6、7、7、8、8、8-ペンタ

uses with pair, making use of according to need spacer and sealer etc is good. In this specification, adjacent layers, among layers which is position between the substrate and liquid crystal layer, it is desirable in liquid crystal layer to be a layer which is closest to liquid crystal layer. adjacent layers to liquid crystal layer has been allowed to have possessed function as the alignment film or transparent electrode.

[0012] Liquid crystal layer is formed mainly with liquid crystal molecule. As liquid crystal molecule, discotic liquid crystal molecule, rod shape liquid crystal molecule and cholesteric liquid crystal molecule are desirable. D. Strowel type liquid crystal molecule especially is desirable. As for D. Strowel type liquid crystal molecule, it is desirable to possess the triphenylene nucleus. It is possible to jointly use liquid crystal molecule of two kinds or more. It is possible to add component (Example, dye, two colors dye, polymer and polymerization agent, sensitizer and phase transition temperature drop material, stabilizer) other than liquid crystal molecule to liquid crystal layer. Widely known method is adopted as method which provides the liquid crystal layer on substrate. known method, for example curtain coating method, extrusion coating method, roll coating method, spin coating method, dip coating method, the bar coating, spray coating method, slide coating method and printing coating method etc are adopted as the system which it applies. This time, substrate aforementioned way necessary layer which begins necessary treatment and alignment layer, may provide site. dispenser system and bell jar method or other general method are adopted as method which fills liquid crystal molecule between substrate. In addition, it applies liquid crystal layer to substrate, substrate which applied another substrate, or another liquid crystal layer it is good together.

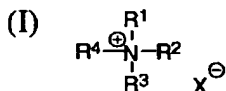
[0013] With this invention, adding quaternary ammonium salt to coating solution of alignment film, it controls tilt angle of liquid crystal molecule with action of quaternary ammonium salt. When quaternary ammonium salt is added to coating solution of alignment film, tilt angle of the liquid crystal molecule rises generally. As result, tilt angle of liquid crystal molecule can be controlled. As for pyridinium ring of quaternary ammonium salt, it is desirable to possess total number of carbon atoms of 7 to 44. It is desirable in nitrogen atom of quaternary ammonium structure for four aliphatic group to have connected. alkyl group, substituted alkyl group, alkenyl group, substituted alkenyl group, alkynyl group and substituted alkynyl group are included in aliphatic group. aliphatic group, possessing ring structure, is good. chain aliphatic group has been allowed to have possessed branch. aryl group, alkoxy group, alkyl thio group, amide group, acyl group, acyloxy group, the alkoxy carbonyl group, carboxyl,



デカフルオロオクチルオキシカルボニルエチルが含まれる。四級アンモニウム塩の対イオンとなる陰イオンの例には、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、ベンゼンスルホニウムイオンおよびパラトルエンスルホニウムイオンが含まれる。下記式(1)で表される四級アンモニウム塩が、好ましい。

【0014】

【化3】



【0015】式(1)において、R<sup>1</sup>は、炭素原子数が4乃至20の脂肪族基である。脂肪族基には、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基が含まれる。脂肪族基は、環状構造を有していてもよい。環状脂肪族基には、ステロイド構造を有する基も含まれる。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。脂肪族基の置換基の例には、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミド基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル、ハロゲン原子、アルコキシアルキル基、アルキルオキシオキシカルボニルアルキル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8 - ペンタデカフルオロオクチルオキシカルボニルエチルが含まれる。

【0016】式(1)において、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至8の脂肪族基であるか、あるいは、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが結合して含窒素複素環を形成する。脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基を含む。環状脂肪族基よりも鎖状脂肪族基の方が好ましい。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基または置換アルケニル基であることが好ましく、アルキル基または置換アルキル基であることがさらに好ましく、アルキル基またはハロゲン置換アルキル基であることが最も好ましい。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の炭素原子数は、1乃至7であることが好ましく、1乃至5であることがさらに好ましく、1乃至4であることが最も好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル基、シクロブチル基、シクロプロピルメチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルおよびn-ヘプチルが含まれる。R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが結合して形成する含窒素複素環は、5員環または6員環であることが好ましい。

halogen atom, alkoxy alkyl group, alkyl oxy oxycarbonyl alkyl group and 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8 - penta deca fluoro octyloxy carbonyl ethyl are included in example of substituent of aliphatic group. fluorine ion, chlorine ion, bromine ion, iodide ion, benzene sulfonium ion and para toluene sulfonium ion are included in example of anion which becomes counterion of the quaternary ammonium salt. quaternary ammonium salt which is displayed with below-mentioned Formula (I), is desirable.

[0014]

[Chemical Formula 3]

[0015] In Formula (I), as for R<sup>1</sup>, number of carbon atoms is aliphatic group of 4 to 20. alkyl group, substituted alkyl group, alkenyl group, substituted alkenyl group, alkynyl group and substituted alkynyl group are included in aliphatic group. aliphatic group, possessing ring structure, is good. Also group which possesses steroid structure is included in cycloaliphatic group. chain aliphatic group has been allowed to have possessed branch. aryl group, alkoxy group, alkyl thio group, amide group, acyl group, acyloxy group, the alkoxy carbonyl group, carboxyl, halogen atom, alkoxy alkyl group, alkyl oxy oxycarbonyl alkyl group and 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8 - penta deca fluoro octyloxy carbonyl ethyl are included in example of substituent of aliphatic group.

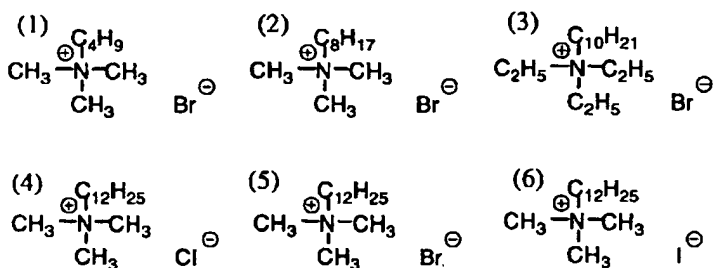
[0016] In Formula (I), R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, in respective independence, the number of carbon atoms is aliphatic group of 1 to 8, or or, connects with R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and nitrogen-containing heterocycle is formed. aliphatic group, includes alkyl group, substituted alkyl group, alkenyl group, substituted alkenyl group, the alkynyl group and substituted alkynyl group. chain aliphatic group is more desirable in comparison with cycloaliphatic group. As for R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, in respective independence, it is desirable to be a alkyl group, a substituted alkyl group, a alkenyl group or a substituted alkenyl group, furthermore it is desirable to be a alkyl group or a substituted alkyl group, it is most desirable to be a alkyl group or a halogen substituted alkyl group. As for number of carbon atoms of R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, it is desirable to be a 1 to 7, furthermore it is desirable to be a 1 to 5, it is most desirable to be a 1 to 4. methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, cyclopropyl, n-butyl, the s-butyl, t-butyl group, cyclobutyl group, cyclopropyl methyl, n-pentyl, neopentyl, the n-hexyl, cyclohexyl and n-heptyl are included in example of the aliphatic group. Connecting with R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>, as for

nitrogen-containing heterocycle which is formed, it is undesirable to be a 5-member ring or 6-member ring.

【0017】式(1)において、Xは、アニオンである。アニオンの例には、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、p-トルエンスルホニウムイオンおよびベンゼンスルホニウムイオンが含まれる。以下に、四級アンモニウム塩の例を示す。

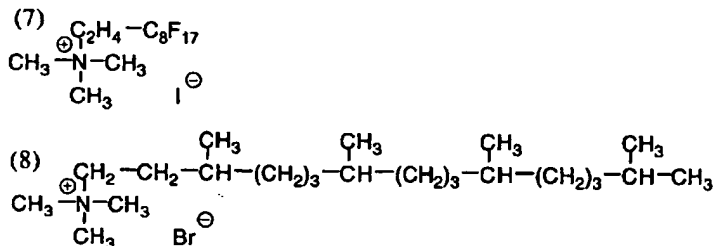
【0018】

【化4】



【0019】

【化5】



【0020】四級アンモニウム塩は、配向膜の塗布液に添加する。添加量は、液晶分子に対してモル比で1/1000から250/1000の範囲であることが好ましい。

【0021】

【実施例】 【実施例1】

(液晶傾斜角制御能の評価)市販の配向膜塗布液(サンエー SE-610、日産化学(株)製)に、四級アンモニウム塩を0.3重量%添加した。四級アンモニウム塩(3)を添加した塗布液を、ガラス基板上に#4のバーコーターを用いて塗布し、乾燥して、ラビング処理を行い、配向膜を形成した。メチルエチルケトン400重量部に下記のディスコティック液晶化合物(DLC)100重量部およびセルロースアセテートブチレート1重量部を溶解して、液晶層塗布液を調製した。塗布液を、配向膜上にスピンコート法で塗布した後、室温で乾燥した。形成した液晶層を200℃

[0017] In Formula (I), X is anion. chlorine ion, bromine ion, iodine ion, p-toluene sulfonium ion and benzene sulfonium ion are included in example of anion. Below, example of quaternary ammonium salt is shown.

[0018]

[Chemical Formula 4]

[0019]

[Chemical Formula 5]

[0020] It adds quaternary ammonium salt, to coating solution of alignment film. As for addition quantity, it is desirable to be a range of 1/1000 to 250/1000 with the mole ratio vis-a-vis liquid crystal molecule.

[0021]

[Working Example(s)] [Working Example 1]

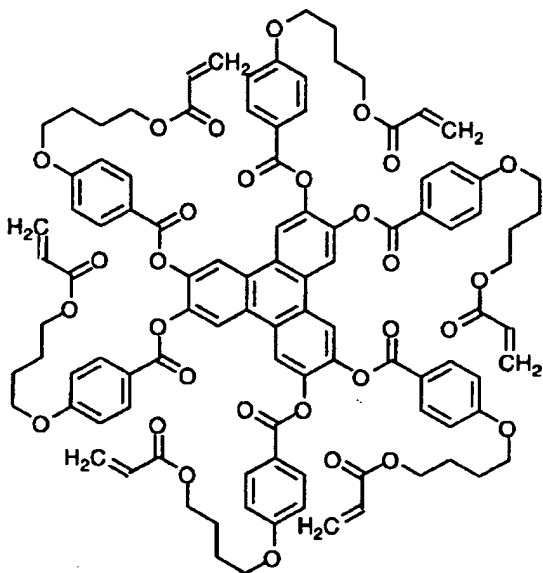
(Appraisal of liquid crystal tilt angle controlling ability) In commercial alignment film application liquid (Sunever SE-610 and Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) make), quaternary ammonium salt 0.3 wt% was added. It applied coating solution which adds quaternary ammonium salt (3), on glass substrate making use of the bar coater of #4, dried, did rubbing treatment, formed alignment film. Melting below-mentioned discotic liquid crystal compound (DLC) 100 parts by weight and cellulose acetate butanoate 1 part by weight in methylethyl ketone 400 parts by weight,

に加熱した後、130℃で液晶化合物を配向させ、その状態で基板を急速に室温まで冷却して配向状態を固定した。液晶層を偏光顕微鏡で観察し、ディスコティック液晶性化合物がラビング方向に対して平行かつ均一（モノドメイン）に配向していることを確認した。結晶回転法により基板に対する平均傾斜角を求めたところ、四級アンモニウム塩（3）の添加によって、液晶分子の配向傾斜角が上昇していることを確認した。

**[ 0 0 2 2 ]**

【化6】

DLC



【0023】〔実施例2～8〕配向膜塗布液に添加する四級アンモニウム塩の種類と添加量を、第1表に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして液晶分子の配向傾斜角を測定した。結果を第1表に示す。

【0024】

【表 1】

第 1 表

manufactured liquid crystal layer coating solution. Coating solution, after alignment film applying with spin coating method, was dried with the room temperature. After heating liquid crystal layer which it formed to 200 °C, orientation doing liquid crystal compound with 130 °C, with state cooling substrate quickly to room temperature, it locked oriented state. You observed liquid crystal layer with polarizing microscope, discotic liquid crystal compound parallel and uniform (mono domain) you verified that orientation it has done vis-a-vis rubbing direction. When average tilt angle for substrate with crystal rotary method was sought, you verified that orientation tilt angle of liquid crystal molecule rises with the addition of quaternary ammonium salt (3).

[0022]

[Chemical Formula 6]

[0023] [Working Example 2 to 8] As shown types and a addition quantity of quaternary ammonium salt which is added to the alignment film application liquid, in Table 1, other than modifying orientation tilt angle of the liquid crystal molecule was measured to similar to Working Example 1. result is shown in Table 1.

[0024]

[Table 1]

Table 1

| 試料<br>平均傾斜角   | 四級アンモニウム塩 | 添加量     | Sample<br>quantity | quaternary ammonium salt<br>average tilt angle | addition            |
|---------------|-----------|---------|--------------------|--|---------------------|
| 実施例 1<br>10 度 | (3)       | 0.3 重量% | Working Example 1  | (3)  | 0.3 wt% 10 degrees  |
| 実施例 2<br>12 度 | (3)       | 0.5 重量% | Working Example 2  | (3)  | 0.5 wt% 1 second    |
| 実施例 3<br>12 度 | (4)       | 0.3 重量% | Working Example 3  | (4)  | 0.3 wt% 1 second    |
| 実施例 4<br>16 度 | (4)       | 0.5 重量% | Working Example 4  | (4)  | 0.5 wt% 16 degrees  |
| 実施例 5<br>11 度 | (5)       | 0.3 重量% | Working Example 5  | (5)  | 0.3 wt% 1 on e time |
| 実施例 6<br>13 度 | (5)       | 0.5 重量% | Working Example 6  | (5)  | 0.5 wt% 13 degrees  |
| 実施例 7<br>11 度 | (6)       | 0.3 重量% | Working Example 7  | (6)  | 0.3 wt% 1 on e time |
| 実施例 8<br>15 度 | (6)       | 0.5 重量% | Working Example 8  | (6)  | 0.5 wt% 15 degrees  |

## 【0025】[比較例 1]

(液晶傾斜角制御能の評価)市販の配向膜塗布液(サンエバーSE-610、日産化学(株)製)をガラス基板上に#4のバーコーターを用いて塗布し、乾燥して、ラビング処理を行い、配向膜を形成した。メチルエチルケトン400重量部に実施例1で用いたディスコティック液晶化合物(DLC)100重量部およびセルロースアセテートブチレート1重量部を溶解して、液晶層塗布液を調製した。塗布液を、配向膜上にスピンコート法で塗布した後、室温で乾燥した。形成した液晶層を200℃に加熱した後、130℃で液晶化合物を配向させ、その状態で基板を急速に室温まで冷却して配向状態を固定した。液晶層を偏光顕微鏡で観察したところ、ディスコティック液晶性化合物はデュアルドメインとなり、均一な配向状態ではなかった。

## [0025] [Comparative Example 1]

(Appraisal of liquid crystal tilt angle controlling ability) Commercial alignment film application liquid (Sunever SE-610 and Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) make) it applied on glass substrate making use of bar coater of the #4, dried, did rubbing treatment, formed alignment film. Melting discotic liquid crystal compound (DLC) 100 parts by weight and cellulose acetate butanoate 1 part by weight which are used for methylethyl ketone 400 parts by weight with the Working Example 1, it manufactured liquid crystal layer coating solution. coating solution, after on alignment film applying with spin coating method, was dried with the room temperature. After heating liquid crystal layer which it formed to 200 °C, orientation doing liquid crystal compound with 130 °C, with state cooling substrate quickly to room temperature, it locked oriented stated. When liquid crystal layer is observed with polarizing microscope, discotic liquid crystal compound became dual domain, it was not a uniform orientation state.